

明 細 書

α -メチルスチレンの製造方法

5 技術分野

本発明は α -メチルスチレンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は低コストで効率的に高いクミルアルコール転化率を得ることができる α -メチルスチレンの製造方法に関するものである。

10 背景技術

活性アルミナの存在下、クミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンを製造する方法は公知である（たとえば、米国特許 3, 403, 193号）。しかしながら、従来の技術において高い転化率を得るには相当の高温を要するため低コストで効率的に高いクミルアルコール転化率を得るという観点において必ずしも満足できるものではなかった。

発明の開示

本発明の目的は低コストで効率的に高いクミルアルコール転化率を得ることができる α -メチルスチレンの製造方法を提供することにある。

- 20 すなわち、本発明は、活性アルミナの存在下、脱水反応によりクミルアルコールから α -メチルスチレンを製造する方法であって、クミルアルコールを含有する反応原料中のプロピレンオキシドの濃度が 0～10000 重量 ppm であることを特徴とする α -メチルスチレンの製造方法に係るものである。

25 発明を実施するための最良の形態

脱水反応は、通常クミルアルコールを脱水触媒である活性アルミナに接触させることで行われる。反応は気相中あるいは溶媒を用いて液相中で実施できる。生産性や省エネルギーの観点から反応は液相で実施するのが好ましい。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使

用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。脱水反応温度は一般に50～450℃であるが、150～300℃の温度が好ましい。一般に圧力は10～10000kPaであることが有利である。平衡反応を考えた場合はできるだけ低圧の方が有利である。脱水反応はスラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。

- 10 本発明の特徴は、活性アルミナの存在下、クミルアルコールを含有する原料中のプロピレンオキサイドが0～10000重量ppmに抑制する点にある。好ましくは0～5000重量ppmである。クミルアルコール中にプロピレンオキサイドが上記範囲より多く存在すると活性アルミナの触媒活性が低下してしまい、クミルアルコールの転化率を満足の行く範囲にするためには反応温度を高くする必要がある、エネルギー、収率の観点から不利である。

本発明の方法は下記のプロピレンオキサイド製造プロセスにおける脱水工程に好適に採用される。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

- 20 エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキサイドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：脱水触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程

- 25 水添工程：水添触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程へリサイクルする工程

酸化工程におけるクメンの酸化は、通常、空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガスによる自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いずに実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常の反応温度は50～2

00℃であり、反応圧力は大気圧から5MPaの間である。添加剤を用いた酸化法の場合、アルカリ性試薬としては、NaOH、KOHのようなアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属化合物又は Na_2CO_3 、 NaHCO_3 のようなアルカリ金属炭酸塩、アンモニア、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。

エポキシ化工程で使用されるエポキシ化触媒としては、目的物を高収率及び高選択率下に得る観点から、チタン含有珪素酸化物からなる固体触媒が好ましい。これらの触媒は、珪素酸化物と化学的に結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

エポキシ化工程で使用されるクメンハイドロパーオキシドは希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

エポキシ化反応はプロピレンとクメンハイドロパーオキシドを触媒に接触させることで行われる。反応は溶媒を用いて液相中で実施される。溶媒は反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用されるハイドロパーオキシド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンハイドロパーオキシドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒としては、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン）及びアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）などがあげられる。

エポキシ化反応温度は一般に0～200℃であるが、25～200℃の温度が好ましい。圧力は反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は100～10000kPaであることが有利である。

固体触媒は、スラリー状又は固定床の形で有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。

エポキシ化工程へ供給されるプロピレン／クメンハイドロパーオキシサイドのモル比は2／1～50／1であることが好ましい。該比が2／1未満であると反応速度が低下して効率が悪く、一方、該比が50／1を超えるとリサイクルされるプロピレンの量が過大となり、回収工程において多大なエネルギーを必要とする。

エポキシ化工程においては反応混合物として未反応プロピレンとプロピレンオキシサイドとクミルアルコールの混合物が得られるのでこれから未反応プロピレンを分離し、ついでプロピレンオキシサイドとクミルアルコールを含む液を分離する。ここで得られるクミルアルコールを含む液を反応原料とし、活性アルミナを脱水触媒として原料中のクミルアルコールを α -メチルスチレンに転換するが、本発明を適用して該原料中のプロピレンオキシサイドの濃度が0～10000重量ppm、好ましくは0～5000重量ppmとなるようにする。この範囲にするには精留により行うことができるが、上記の範囲となるように使用する精留塔の理論段数等の精留条件を適宜決めることにより容易に行うことができる。

前記のとおり、脱水工程ではクミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンを得るが、本脱水工程では次の水添工程にて使用される水素を不活性気体として使用することが可能である。

水添工程で使用される水添触媒としては、周期律表10族又は11族の金属を含む触媒をあげることができ、具体的にはニッケル、パラジウム、白金、銅をあげることができるが、芳香環の核水添反応の抑制、高収率の観点からパラジウムまたは銅が好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。パラジウム触媒としては、パラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボン等があげられる。これらの触媒は単一でも用いることができるし、複数のものを用いることもできる。

水添反応の好ましい実施態様は次のとおりである。

水添反応は通常、 α -メチルスチレンと水素を水添触媒に接触させることで行われるが、上記のように脱水反応に引き続いて水添反応が行われる場合、脱

水反応において発生した水も触媒へフィードされる。反応は溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用される α -メチルスチレン溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえば α -メチルスチレンが生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。水添反応温度は一般に 0～500℃であるが、30～400℃の温度が好ましい。一般に圧力は 1000～10000 kPa であることが有利である。

上記脱水反応および水添反応は、固定床の形の触媒を使用して連続法によって有利に実施できる。連続法に用いられる反応器は、断熱反応器、等温反応器があるが、等温反応器は除熱をするための設備が必要となるため、断熱反応器が好ましい。断熱反応器の場合、クミルアルコールの脱水反応は吸熱反応であるため、反応の進行とともに温度が低下し、一方、 α -メチルスチレンの水添反応は発熱反応であるため、反応の進行とともに温度が上昇する。全体的には発熱量の方が大きいため、反応器入口温度よりも出口温度の方が高くなる。反応温度および圧力は脱水反応後の α -メチルスチレン溶液中に含まれる水が凝縮しないように選択される。反応温度は 150 から 300℃が好ましく、反応圧力は 100 から 2000 kPa が好ましい。温度が低すぎたり、圧力が高すぎたりすると、脱水反応出口において水が凝集し、水添触媒の性能を低下させてしまう。また圧力が高すぎる場合は脱水反応の反応平衡においても不利である。温度が高すぎたり、圧力が低すぎたりすると、気相部が多く発生し、ファウリング等による触媒寿命の低下が進み不利である。

水素は固定床反応器の脱水触媒ゾーンの入口や、水添触媒ゾーンの入口のいずれからでも供給することができるが、脱水触媒の活性からみて固定床反応器の脱水触媒ゾーンの入口から供給することが好ましい。すなわち、脱水反応ゾーンで常に水素を存在させることにより、脱水により発生した水分の気化が促進され、平衡脱水転化率が上がり、水素が存在しない場合よりも効率よく高い転

- 化率を得ることが出来る。脱水反応において発生した水は水添触媒を通過することになるが、先に述べたように凝集しないレベルで運転することにより、特に水を除去する設備を設けることなく低コストで運転することができる。また反応器出口において未反応の水素は気液分離操作の後にリサイクルして再使用
- 5 できる。また気液分離操作の際に、脱水反応において発生した水分を反応液より分離することも可能である。得られた反応液（主にクメン）はその一部を反応器入口にリサイクルして使用することも可能である。

- 脱水触媒の量はクミルアルコールが十分に転化する量であればよく、クミルアルコール転化率は90%以上であることが好ましい。水添触媒の量は α -メチルスチレンが十分に転化する量であればよく、 α -メチルスチレン転化率は98%以上が好ましい。コストの観点から考えると、脱水触媒と水添触媒は多段の反応器とすることなく、単一の固定床反応器に充填されていることが好ましい。反応器の中は幾つかのベッドに別れていてもよく、または別れていなくてもよい。別れていない場合、脱水触媒と水添触媒は直接接触させてもよいが、
- 10 イナートな充填物で仕切りをつけてもかまわない。
- 15

実施例

次に、実施例により本発明をより詳しく説明する。

実施例1

- 20 活性アルミナを充填した固定床流通反応器に、25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液（プロピレンオキサイド0重量ppm含有）を1.6g/minで、水素を105Ncc/minで流通させた。また、LHSV（Liquid Hourly Space Velocity）は 9 h^{-1} 、圧力は1.0MPaG、温度200℃であった。得られた反応液におけるクミルアルコールの脱水転化率は97%であった。
- 25

実施例2

25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液（プロピレンオキサイド110重量ppm含有）を用いた以外は実施例1と同様の方法で実施した。得られた反応液におけるクミルアルコールの脱水転化率は97%であった。

実施例 3

25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液（プロピレンオキシド 1200重量ppm含有）を用いた以外は実施例1と同様の方法で実施した。得られた反応液におけるクミルアルコールの脱水転化率は96%であった。

5 比較例 1

25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液（プロピレンオキシド 12500重量ppm含有）を用いた以外は実施例1と同様の方法で実施した。得られた反応液におけるクミルアルコールの脱水転化率は68%であった。

10 産業上の利用可能性

本発明によれば、低コストで効率的に高いクミルアルコール転化率を得ることができる α -メチルスチレンの製造方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 活性アルミナの存在下、クミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンを製造する方法であって、クミルアルコールを含有する反応原料中のプロピレンオキシドの濃度が0～10000重量ppmであることを特徴とする α -メチルスチレンの製造方法。

2. プロピレンオキシドの濃度が0～5000重量ppmである請求の範囲第1項記載の方法。

3. 下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法で脱水工程が請求の範囲第1項記載の方法を含むプロピレンオキシドの製造方法。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程、

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程、

脱水工程：脱水触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程、および

水添工程：水添触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程へリサイクルする工程

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C15/44, 1/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C15/44, 1/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	JP 2004-250430 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 September, 2004 (09.09.04), Full text & WO 04/058667 A1	1-3
Y	Edited by Kagaku Daijiten Henshu Iinkai, "Kagaku Daijiten 9", Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., 25 August, 1962 (25.08.62), first edition, 2nd print, page 166, "α-methylstyrene"	1, 2
Y	Edited by Kagaku Daijiten Henshu Iinkai, "Kagaku Daijiten 5", Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., 15 July, 1962 (15.07.62), first edition, 2nd print, page 652, catalyst for dehydration	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	--	---

Date of the actual completion of the international search
14 October, 2004 (14.10.04)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013588

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 50-12403 B (Atlantic Richfield Co.), 12 May, 1975 (12.05.75), Full text & GB 1286170 A & DE 2058478 A & US 3665048 A	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C07C15/44, 1/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C15/44, 1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, P	JP 2004-250430 A (住友化学工業株式会社) 2004.09.09 全文 & WO 04/058667 A1	1-3
Y	化学大辞典編集委員会編「化学大辞典 9」共立出版株式会社、昭和37年8月25日、初版第2刷、第166頁、「 α -メチルスチレン」の項参照	1, 2
Y	化学大辞典編集委員会編「化学大辞典 5」共立出版株式会社、昭和37年7月15日、初版第2刷、第652頁、「脱水用触媒」の項参照	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 10. 2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 50-12403 B (アトランティック・リッチフィールド・カンパニー) 1975. 05. 12 全文 & GB 128 6170 A & DE 205 8478 A & US 366 5048 A	1, 2